



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 29 970 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 09 D 175/14
C 09 D 133/14
C 09 J 175/14
C 09 K 3/10
B 05 D 7/26

21 Aktenzeichen: 101 29 970.2
22 Anmeldetag: 21. 6. 2001
43 Offenlegungstag: 9. 1. 2003

DE 101 29 970 A 1

71 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE
74 Vertreter:
Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE;
Meisenburg, Uwe, Dr., 47051 Duisburg, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 199 61 402 A1

*tötet die Erf wegen (12/36-38 & 39,44)
↳ höchstens Kurzwahlprüfung möglich
Greifen die vorhandenen Daten dafür
sicher aus?*

(Mg ist subleichte Sd T; Photo in in (Kamerasch))

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
- 57 Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, enthaltend
- (A) mindestens ein Bindemittel mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und
 - (B) eine Vernetzungsmittelkomponente, enthaltend
 - (i) freie und/oder blockierte Isocyanatgruppen,
 - (ii) reaktive funktionelle Gruppen, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
 - (iii) flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigen, und
 - (iv) hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erhöhen,
- mit der Maßgabe, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil, der die Merkmale (i) und (ii) aufweist, enthält oder hieraus besteht;
- Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

DE 101 29 970 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung thermisch und mit aktinischer Strahlung härtharbarer Beschichtungsstoffe. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Fenstern oder Türen und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, der Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und der Beschichtung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

[0002] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung und Röntgenstrahlung oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

[0003] Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die sowohl thermisch als auch mit aktinischer Strahlung härthbar sind (Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen), gewinnen immer mehr an Interesse, weil sie zahlreiche Vorteile bieten.

[0004] So sind Dual-Cure-Beschichtungsstoffe zum einem besser für die Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate geeignet als Beschichtungsstoffe, die nur thermisch härthbar sind, da bei ihnen eine möglicherweise unvollständige thermische Härtung bei niedrigen Temperaturen durch die Härtung mit aktinischer Strahlung kompensiert werden kann, so daß insgesamt Beschichtungen mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften resultieren. Zum anderen sind Dual-Cure-Beschichtungsstoffe besser für die Beschichtung komplex geformter dreidimensionaler Substrate geeignet als Beschichtungsstoffe, die nur mit aktinischer Strahlung härthbar sind, da eine unvollständige Strahlenhärtung in den Schattengebieten der Substrate durch die thermische Härtung kompensiert werden kann, so daß auch hier insgesamt Beschichtungen mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften resultieren.

[0005] Dies gilt mutatis mutandis auch für die Dual-Cure-Klebstoffe und -Dichtungsmassen.

[0006] Dual-Cure-Beschichtungsstoffe sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1 bekannt. Die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe enthalten Bestandteile, wie z. B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, die neben isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen obligatorisch (Meth)Acryloylgruppen aufweisen, und Bestandteile, wie z. B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, die neben komplementären freien Isocyanatgruppen ebenfalls obligatorisch (Meth)Acryloylgruppen aufweisen. Außerdem können sie thermisch härtbare Bestandteile, wie (Meth)Acrylatcopolymerisate, enthalten, die frei von (Meth)Acryloylgruppen sind, indes isocyanatreaktive Gruppen aufweisen. Darüber hinaus beschreibt die deutsche Patentanmeldung eine Vielzahl von Alternativen zu diesen Komponenten, die allesamt als gleichwirkend dargestellt werden.

[0007] Es wird zwar angegeben, daß die bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe Beschichtungen mit sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit, hoher Kratzfestigkeit sowie guter und rascher Schleifbarkeit ergeben und in dieser Hinsicht den Anforderungen an eine Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung, genügen sollen. Darüber hinaus sollen die Beschichtungen frei von Rißbildungen sein und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Insgesamt sollen sie ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen. Wie jedoch dieses Eigenschaftsprofil im einzelnen eingestellt und optimiert werden kann und welche der praktisch zahllosen Alternativen, die sich aus mehreren Listen herleiten lassen, am besten funktionieren, wird weder in der Beschreibung noch anhand eines Beispiels konkretisiert.

[0008] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 ist ein Dual-Cure-Beschichtungsstoff bekannt, der ein Urethan(meth)acrylat mit freien Isocyanatgruppen und (Meth)Acryloylgruppen, einen Photoinitiator und eine isocyanatreaktive Verbindung, insbesondere ein Polyol oder Polyamin, enthält. Konkret wird ein Urethan(meth)acrylat auf der Basis eines Trimeren von Hexamethylendiisocyanat beschrieben.

[0009] Die bisher bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe liefern Beschichtungen, die einer hohen Kratzfestigkeit aufweisen. Ihre Etch-Beständigkeit, d. h. ihre Beständigkeit gegenüber saurem Regen, ihre Witterungsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit läßt jedoch noch zu wünschen übrig. Trifft man übliche und bekannte Maßnahmen zur Verbesserung dieser Eigenschaften wird die Kratzfestigkeit der Beschichtungen verringert.

[0010] In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 15 605.7 werden thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurries beschrieben, die feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- unter Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel enthalten. Die dimensionsstabilen Partikel enthalten

(A) ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer Ionen bildenden Gruppe im Molekül,

(B) mindestens ein blockiertes und/oder teilblockiertes Polyisocyanat und

(C) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mehr als vier mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül enthält.

[0011] Vorzugsweise werden Polyisocyanate (B) angewandt, die mindestens ein flexibilisierendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigt, im Molekül enthalten.

[0012] Vorzugsweise werden olefinisch ungesättigte Bestandteil (C) angewandt, die mindestens ein hartmachendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erhöht, im Molekül enthalten.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bereitzustellen, die Beschichtungen liefern, die neben einer hohen Kratzfestigkeit auch noch eine hohe Etch-

Beständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit aufweisen. Dabei sollen die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe einfach herzustellen und zu applizieren sein. Außerdem sollen die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe breit anwendbar sein.

[0014] Demgemäß wurden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

- (A) mindestens ein Bindemittel mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und
 - (B) eine Vernetzungsmittelkomponente, enthaltend
 - i) freie und/oder blockierte Isocyanatgruppen,
 - ii) reaktive funktionelle Gruppen, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
 - iii) flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigen, und
 - iv) hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erhöhen;
- mit der Maßgabe, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil enthält, der die Merkmale (i) und (ii) aufweist.

[0015] Im folgenden werden die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe" bezeichnet.

[0016] Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

[0017] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gelöst werden konnte. Besonders überraschend war, daß durch die Verwendung der Vernetzungsmittelkomponente (B) bei den erfindungsgemäßen Beschichtungen die Schere zwischen der Etch-Beständigkeit und der Kratzfestigkeit geschlossen werden konnte. Noch mehr überraschte die breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, die auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen verwendet werden konnten.

[0018] Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein Bindemittel (A) mit im statistischen Mittel mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe(n) im Molekül.

[0019] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

[0020] Das Bindemittel (A) kann darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der nachstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten.

[0021] Beispiele für geeignete Bindemittel (A) sind thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, "Polyaddition" und "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", sowie Seiten 463 und 464, "Polykondensation", "Polykondensation" und "Polykondensationsharze", sowie Seiten 73 und 74, "Bindemittel", verwiesen.

[0022] Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

[0023] Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester.

[0024] Von diesen Bindemitteln (A) weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate und die Polyester besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0025] Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sind

- (a1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie
 - Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
 - Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -trialylether;
 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann

während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;

- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminooethylacrylat; und/oder
 - Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppenthaltiger Monomere (a1).

(a2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

- Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
 - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
 - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder
 - Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).

(a3) Monomere, die im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen sind, wie:

Monomere (a31)

[0026] Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-dioldi(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a31) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

Monomere a32

[0027] Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z. B. Propylentri- und Propylentetra- und Diisobutyl. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke Veova® vertrieben (vgl. auch Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

Monomere (a33)

[0028] Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, Hexyl- oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylcyclohexan-, Ethylcyclohexan- oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl-, Naphthyl- oder Biphenyl-, vorzugsweise Phenyl- und Naphthyl- und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl- oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-,

Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans-Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (b33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

Monomere (a34)

[0029] Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (a35)

[0030] Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Monomere a36

[0031] Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

Monomere a37

[0032] Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

Monomere (a38)

[0033] Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

Monomere (a39)

[0034] Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbornen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien.

(a4) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

[0035] Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

[0036] Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weisen je nach Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs eine Glasübergangstemperatur von -50°C bis $+110^\circ\text{C}$, vorzugsweise -30 bis $+80$, bevorzugt -15 bis $+70$, besonders bevorzugt -15 bis $+50$, ganz besonders bevorzugt -15 bis $+40$ und insbesondere -15 bis $+30^\circ\text{C}$ auf. Ihre Säurezahl richtet sich vor allem danach, ob sie in wäßrigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen eingesetzt werden sollen; vorzugsweise liegt die Säurezahl bei 5 bis 100 mg KOH/g. Ebenso kann ihr Gehalt an isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, breit variieren; vorzugsweise liegt ihre Hydroxylzahl bei 20 bis 300, bevorzugt 30 bis 250, besonders bevorzugt 40 bis 200, ganz besonders bevorzugt 60 bis 190 insbesondere 80 bis 180 mg KOH/g. Besonders Vorteile resultieren aus der Verwendung der Monomeren (a2) 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat.

[0037] Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) werden in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 767 185 A1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 oder

- US 5.534.598 A1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/I, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 10 71 241 B1, EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem
- 5 Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.
- [0038] Beispiele geeigneter Polyester sind insbesondere aliphatische Polyester auf der Basis von Hexahydrophthalsäureanhydrid. Die Polyester sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Desmophen® 2089, A 575 und 670 von der Firma Bayer AG vertrieben.
- 10 [0039] Die Herstellung solcher Polyester wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: "Resines Alkydes-Polyesters" von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, "Alkyd Resins" von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie "Alkyd Resin Technology" von T.C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.
- 15 [0040] Die Einführung von reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung kann beispielsweise durch polymeranaloge Umsetzung der vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) mit geeigneten Verbindungen, die durch aktinische Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, erfolgen. Beispielsweise können gegebenenfalls vorhandene seitenständige Glycidylgruppen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) mit (Meth)Acrylsäure umgesetzt werden. Oder es können ein Teil der Hydroxylgruppen mit Verbindungen um-
- 20 gesetzt werden, die eine freie Isocyanatgruppe und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol (TMI® der Firma Cytec) oder Vinylisocyanat.
- [0041] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Bindemitteln (A) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität der Bindemittel (A) einerseits und der Vernetzungsmittel (B) andererseits.
- 25 Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, bei 20 bis 90, bevorzugt 25 bis 85, besonders bevorzugt 30 bis 80, ganz besonders bevorzugt 35 bis 75 und insbesondere 40 bis 70 Gew.-%.
- [0042] Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist die Vernetzungsmittelkomponente (B).
- 30 [0043] Die erfindungsgemäß zu verwendende Vernetzungsmittelkomponente (B) kann beliebig zusammengesetzt sein, solange sie nur
- (i) freie und/oder blockierte Isocyanatgruppen,
 - (ii) reaktive funktionelle Gruppen, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
 - 35 (iii) flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen, und
 - (iv) hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöhen,
- 40 enthält, mit der Maßgabe, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil enthält, der die Merkmale (i) und (ii) aufweist.
- [0044] Darüber hinaus kann die Vernetzungsmittelkomponente (B) noch übliche und bekannte Polyisocyanate, die keine reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweisen, enthalten.
- 45 [0045] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält die Vernetzungsmittelkomponente (B)
- (B1) mindestens einen, insbesondere einen, Bestandteil, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel
 - (i) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, freie und/oder mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, blockierte Isocyanatgruppe(n),
 - 50 (ii) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und
 - (iii) mindestens ein flexibilisierendes Segment, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen; und
 - 55 (B2) mindestens einen, insbesondere einen, Bestandteil, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel
 - (i) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, freie und/oder mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, blockierte Isocyanatgruppe(n),
 - (ii) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und
 - 60 (iv) mindestens ein hartmachendes Segment, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei hartmachende Segmente die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöhen;
- oder es besteht hieraus. Demgemäß werden bei dieser bevorzugten Ausführungsform die beiden Bestandteil oder Vernetzungsmittel (B1) und (B2) getrennt voneinander hergestellt und erst bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs zu der Vernetzungsmittelkomponente (B) vereinigt.
- [0046] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens zwei Bestandteile, herstellbar durch die ein- oder mehrstufige, insbesondere einstufige, Umsetzung

1.) eines Gemischs aus

1.1) mindestens einem, insbesondere einem, Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie und mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, blockierte Isocyanatgruppe(n) sowie mindestens ein flexibilisierendes Segment, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen; und

1.2) mindestens einem, insbesondere einem, Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie und mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, blockierte Isocyanatgruppe sowie mindestens ein hartmachendes Segment, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöhen; mit

2.) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

oder sie besteht aus diesen Bestandteilen.

[0047] Demgemäß werden bei dieser bevorzugten Ausführungsform keine Vernetzungsmittel (B1) und (B2) hergestellt und dann zu der Vernetzungsmittelkomponente (B) vereinigt, sondern es wird von einem Gemisch 1.) von Polyisocyanaten 1.1) und 1.2) ausgegangen, die dann mit der Verbindung 2.) in einem Eintopfverfahren zu der Vernetzungsmittelkomponente (B) umgesetzt werden, ohne daß dabei eine Isolierung definierter Produkte erfolgt.

[0048] Die erfindungswesentliche Kombination von flexibilisierenden und hartmachenden Segmenten kann gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform auch über Verbindungen 1.3) oder 1.4) in die Vernetzungsmittelkomponenten (B) eingeführt werden.

[0049] Die Verbindungen 1.3) enthalten im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere zwei, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen und mindestens ein, insbesondere ein, hartmachendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöht.

[0050] In diesem Fall sind die Reaktionspartner der Verbindungen 1.3.) die Polyisocyanate 1.1).

[0051] Die Verbindungen 1.4) enthalten im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere zwei, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen und mindestens ein, insbesondere ein, flexibilisierendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigt.

[0052] In diesem Fall sind die Reaktionspartner der Verbindungen 1.4) die Polyisocyanate 1.2).

[0053] Die Verbindungen 1.3) werden mit den Polyisocyanaten 1.1) und die Verbindungen 1.4) mit den Polyisocyanaten 1.2) in einem Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen zu freien Isocyanatgruppen umgesetzt, daß in den resultierenden Vorstufen 3.) im statistischen Mittel im Molekül noch mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie Isocyanatgruppen oder mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, freie Isocyanatgruppen und mindestens eine, insbesondere zwei, blockierte Isocyanatgruppe(n) enthalten sind.

[0054] Die Vorstufe 3.) können aber auch unter Beachtung der vorstehend genannten Bedingungen durch die Umsetzung der folgenden Reaktionspartner hergestellt werden:

1.1) + [1.3) + 1.4)],

1.2) + [1.4) + 1.3)],

[1.1) + 1.2)] + 1.3),

[1.1) + 1.2)] + 1.4) und

[1.1) + 1.2)] + [1.3) + 1.4)].

[0055] In einer weiteren Stufe werden die Vorstufen 3.) mit den Verbindungen 2.) in einem Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen zu freien Isocyanatgruppen umgesetzt, daß die resultierenden Bestandteile der Vernetzungsmittelkomponenten (B) die erfindungswesentlichen Merkmale (i), (ii), (iii) und (iv) aufweist. Die Vernetzungsmittelkomponenten (B) können diese Bestandteile enthalten oder aus ihnen bestehen.

[0056] Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen um Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, enthalten die Vernetzungsmittelkomponenten (B) obligatorisch freie Isocyanatgruppen. Daneben können sie noch blockierte Isocyanatgruppen enthalten.

[0057] Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen um Einkomponentensysteme, enthalten die Vernetzungsmittelkomponenten (B) überwiegend oder ausschließlich blockierte Isocyanatgruppen.

[0058] Als Blockierungsmittel für die Isocyanatgruppen kommen alle üblichen und bekannten Blockierungsmittel in Betracht. Vorzugsweise werden die Blockierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus

- Phenolen, wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, tert.-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- Lactamen, wie ε-Caprolactam, δ-Valerolactam, γ-Butyrolactam oder β-Propiolactam;
- aktiven methylenischen Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

- Mercaptanen, wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- Säureamiden, wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- Imiden, wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- Aminen, wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- Imidazolen, wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- Harnstoffen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- Carbamaten, wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- Iminen, wie Ethylenimin;
- Oximen, wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyl-ethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- Salzen der schwefeligen Säure, wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- Hydroxamsäureestern, wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- substituierte Pyrazolen, insbesondere Dimethylpyrazol, oder Triazolen; sowie
- Gemischen dieser Blockierungsmittel,

ausgewählt. Dabei weisen die Gemische besondere Vorteile auf, weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Besonders bevorzugt sind die Gemische aus Malonestern und Acetessigsäureestern sowie Dimethylpyrazolen und Succinimiden. **[0059]** Die Vernetzungsmittelkomponenten (B) enthalten reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung.

[0060] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (nachstehend "Doppelbindungen" genannt, bevorzugt angewandt.

[0061] Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0062] Geeignete Verbindungen 2.), durch die die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung in die Vernetzungsmittelkomponenten (B) eingeführt werden können, enthalten mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe sowie mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung pro Molekül. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- Hydroxyalkylester und Hydroxycycloalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diöle, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diöle B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

[0063] Das Vernetzungsmittelkomponente (B) oder ihre vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte enthalten die flexibilisierenden Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigen.

[0064] Die flexibilisierten Segmente sind vorzugsweise zweibindige organische Reste. Bevorzugt werden die flexibilisierenden Segmente aus der Gruppe, bestehend aus zweibindigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten und zweibindigen, Heteroatome enthaltenden, aliphatischen Kohlenwasserstoffresten, ausgewählt.

[0065] Beispiele geeigneter flexibilisierender, zweibindiger organischer Reste dieser Art sind substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 4 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können, sofern die Kohlenstoffketten zwischen den Isocyanatgruppen und den cyclischen Gruppen jeweils mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten.

[0066] Beispiele gut geeigneter linearer Alkandiyl-Reste sind Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl, Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, insbesondere Hexamethylen.

[0067] Beispiele gut geeigneter Alkandiyl-Reste, die in der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten, sind 2-

Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl).

[0068] Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste, die Heteroatome enthalten, sind zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR^5)_m-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^5 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome.

[0069] Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste, die Heteroatome enthalten, sind zweiwertige lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherreste haben die allgemeine Formel $-(O-(CHR^6)_o-)_pO-$, wobei der Substituent R^6 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherreste, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten, genannt.

[0070] Des weiteren kommen auch lineare zweibindige Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisate oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisate, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste in Betracht.

[0071] Als Substituenten kommen alle organischen funktionellen Gruppen in Betracht, welche im wesentlichen inert sind, d. h., daß sie keine Reaktionen mit den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingehen.

[0072] Beispiele geeigneter inerte organischer Reste sind Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen. Von den vorstehend beschriebenen zweibindigen organischen Resten sind die Alkandiyl-Reste, die keine Substituenten und keine cyclischen Gruppen in der Kohlenstoffkette enthalten, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

[0073] Vernetzungsmittel (B 1) bzw. ein Teil der Vernetzungsmittelkomponenten (B) werden zweckmäßigerweise aus Polyisocyanaten 1.1) hergestellt. Diese können gleiche oder verschiedene flexibilisierenden Segmente enthalten. Vorzugsweise enthalten sie flexibilisierenden Segmente von gleicher Art.

[0074] Vorzugsweise haben die Polyisocyanate 1.1) eine Isocyanatfunktionalität > 2 , bevorzugt $> 2,5$, besonders bevorzugt $> 2,7$ und insbesondere $> 2,9$. Die obere Grenze der Isocyanatfunktionalität liegt vorzugsweise bei 10, bevorzugt bei 8, ganz besonders bevorzugt bei 6 und insbesondere bei 5.

[0075] Beispiele geeigneter Polyisocyanate 1.1) sind die Oligomeren von Diisocyanaten, wie Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder acyclische aliphatische Diisocyanate, die eine cyclische Gruppen in ihrer Kohlenstoffkette enthalten, wie Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan. Letztere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlich an Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen. Von diesen Diisocyanaten wird Hexamethylendiisocyanat besonders bevorzugt eingesetzt.

[0076] Bevorzugt werden Oligomere 1.1) verwendet, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-, Uretdion-, Iminoaxadiazindion, Carbodiimid- und/oder Allophanatgruppen enthalten. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt oder sie werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10 00 5228.2 beschrieben.

[0077] Außerdem kommt noch Nonyltriisocyanat (NTI) als Polyisocyanat 1.1) in Betracht.

[0078] Die Vernetzungsmittelkomponenten (B) bzw. das Vernetzungsmittel (B 2) enthalten die hartmachenden Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erhöhen.

[0079] Die hartmachenden Segmente sind zwei- oder mehrbindige organische Reste. Vorzugsweise werden zweibindige organische Reste eingesetzt. Daneben können in untergeordneten Mengen mehrbindige, insbesondere dreibindige, organische Reste eingesetzt werden, durch die die Vernetzungsdichte beeinflusst werden kann.

[0080] Beispiele gut geeigneter hartmachender Segmente sind

- zweibindige aromatische, cycloaliphatische und aromatischcycloaliphatische Reste, bei denen innerhalb der Vernetzungsmittel (B 2) und in den Polyisocyanaten 1.2) mindestens eine verknüpfende Bindung direkt zur cycloaliphatischen und/oder aromatischen Struktureinheit führt,
- sowie zweibindige aliphatische Reste, bei denen innerhalb der Vernetzungsmittel (B 2) und in den Polyisocyanaten 1.2) die beiden verknüpfenden Bindungen zu Methylengruppen führen, die mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen, Struktureinheit verbunden sind.

[0081] Die zweibindigen cycloaliphatischen, aromatischen und aliphatischen, insbesondere die cycloaliphatischen, Reste sind vorteilhaft und werden bevorzugt verwendet.

[0082] Beispiele geeigneter zweibindiger aromatischer Reste sind substituierte, insbesondere methylsubstituierte, oder unsubstituierte aromatische Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylen.

[0083] Beispiele geeigneter zweibindiger cycloaliphatischer Reste sind substituierte oder unsubstituierte, vorzugsweise unsubstituierte, Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,3-

- diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl. Daneben können in untergeordneten Mengen die entsprechenden Triyl-Reste angewandt werden.
- 5 **[0084]** Beispiele geeigneter aliphatischer Reste sind Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl).
- [0085]** Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend beschriebenen.
- [0086]** Vernetzungsmittel (B 2) bzw. ein Teil der Vernetzungsmittelkomponenten (B) werden zweckmäßigerweise aus Polyisocyanaten 1.2) hergestellt. Diese können gleiche oder verschiedene hartmachende Segmente enthalten. Vorzugsweise enthalten sie hartmachende Segmente von gleicher Art.
- 10 **[0087]** Vorzugsweise haben die Polyisocyanate 1.2) eine Isocyanatfunktionalität > 2, bevorzugt > 2,5, besonders bevorzugt > 2,7 und insbesondere > 2,9. Die obere Grenze der Isocyanatfunktionalität liegt vorzugsweise bei 10, bevorzugt bei 8, ganz besonders bevorzugt bei 6 und insbesondere bei 5.
- [0088]** Beispiele geeigneter Polyisocyanate 1.2) sind die Oligomeren von Diisocyanaten, wie Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.
- 20 **[0089]** Bevorzugt werden Oligomere 1.2) verwendet, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-, Uredion-, Imidnooxadiazindion, Carbodiimid- und/oder Allophanatgruppen enthalten. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt oder sie werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10 00 5228.2 beschrieben.
- 25 **[0090]** Die Vernetzungsmittel (B1) sind an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1, insbesondere Seite 4, Zeilen 41 bis 54, beschrieben. Außerdem werden sie von der Firma Bayer AG unter der Marke Roskydal® UA VPLS 2337 vertrieben.
- 30 **[0091]** Die Vernetzungsmittel (B2) sind ebenfalls an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1, insbesondere Seite 4, Zeilen 41 bis 54, hergestellt, nur daß anstelle des dort verwendeten Oligomeren 1.1) von Hexamethylendiisocyanat ein Oligomer 1.2) von Isophorondiisocyanat eingesetzt wird.
- [0092]** In den erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmittelkomponenten (B) kann das Gewichtsverhältnis von Vernetzungsmittel (B1) zu Vernetzungsmittel (B2) breit variieren. Das Gewichtsverhältnis (B1): (B2) richtet sich vor allem danach, welches Eigenschaftsprofil das hieraus aufgebaute dreidimensionale Netzwerk der Beschichtungen haben soll. So beeinflussen die flexibilisierenden Segmente der Vernetzungsmittel (B1) vor allem die Kratzfestigkeit der Beschichtungen, wogegen die hartmachenden Segmente der Vernetzungsmittel (B2) vor allem die Härte der Beschichtungen beeinflussen. Überraschenderweise können aber über das Gewichtsverhältnis (B1): (B2) auch noch eine hohe Kratzfestigkeit und eine hohe Etch-Beständigkeit eingestellt werden.
- 40 **[0093]** Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis (B1): (B2) bei 10 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 9 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt 8 : 1 bis 1 : 2, ganz besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1.
- [0094]** Werden die Vernetzungsmittelkomponenten (B) durch Umsetzung eines der vorstehend beschriebenen Gemische 1.) hergestellt, wird das Verhältnis von Polyisocyanaten 1.1) und 1.2) vorzugsweise so eingestellt, daß sich rechnerisch gleichfalls die vorstehend beschriebenen Gewichtsverhältnisse ergeben.
- 45 **[0095]** Geeignete Verbindungen 1.3), durch die hartmachende Segmente in die Vernetzungsmittelkomponenten (B) gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform eingeführt werden, werden aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, insbesondere Diolen, Polyaminen, insbesondere Diaminen, und Aminoalkoholen, ausgewählt. Von diesen weisen die Diamine und die Diole besondere Vorteile auf und werden deshalb bevorzugt verwendet.
- 50 **[0096]** Bevorzugt verwendete Diole und Diamine werden aus der Gruppe, bestehend aus Cyclobutan-1,3-diol, Cyclopentan-1,3-diol, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diol, Cycloheptan-1,4-diol, Norbornan-1,4-diol, Adamantan-1,5-diol, Decalin-diol, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol, 1-Methylcyclohexan-2,6-diol, Dicyclohexylmethan-4,4'-diol, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diol oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diol, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diol, sowie den entsprechenden Diaminen, ausgewählt.
- 55 **[0097]** Geeignete Verbindungen 1.4), durch die flexibilisierende Segmente in die Vernetzungsmittelkomponenten (B) gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform eingeführt werden, werden ebenfalls aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, insbesondere Diolen, Polyaminen, insbesondere Diaminen, und Aminoalkoholen, ausgewählt. Von diesen weisen die Diamine und die Diole besondere Vorteile auf und werden deshalb bevorzugt verwendet.
- 60 **[0098]** Bevorzugt verwendete Diole und Diamine werden aus der Gruppe, bestehend aus
- Butan-1,4-, Pentan-1,5-, Hexan-1,6-, Heptan-1,7-, Octan-1,8-, Nonan-1,9-, Decan-1,10-, Undecan-1,11-, Dodecan-1,12-, Tridecan-1,13-, Tetradecan-1,14-, Pentadecan-1,15-, Hexadecan-1,16-, Heptadecan-1,17-, Octadecan-1,18-, Nonadecan-1,19- oder Eicosan-1,20-diol, sowie den entsprechenden Diaminen;
 - 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(nonyl-9-ol), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methylol), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder -1,3-bis(ethyl-2-ol), Cyclohexan-1,3-bis(propyl-3-ol) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(butyl-4-ol), sowie den entsprechenden Diaminen;
 - Diolen und Diaminen auf der Basis zweiwertiger Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR}^5)_m-\text{CH}_2\text{O})-$ -aus; hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent $\text{R}^5 = \text{Wasserstoff}$.
- 65

ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome, sowie
 - Diolen und Dianinen auf der Basis zweiwertiger linearer Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000; insbesondere Polyetherreste der allgemeinen Formel $-(O-(CHR^6)_n)_pO-$, wobei der Substituent R^5 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index n = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist; speziell Polyetherreste, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten;

ausgewählt.

[0099] Für die Verwendung in wäßrigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen können die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittelkomponenten (B) in üblicher und bekannter Weise hydrophil modifiziert werden, beispielsweise indem ionische Gruppen wie Carboxylatgruppen oder quarternäre Ammoniumgruppen in die Moleküle eingebaut werden.

[0100] Der Anteil der Vernetzungsmittelkomponenten (B) an den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Anzahl der isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in den Bindemitteln (A) einerseits und der Anzahl der freien und/oder unblockierte Isocyanatgruppen in den Vernetzungsmittelkomponenten (B) andererseits. Vorzugsweise wird der Anteil an (B) so gewählt, daß sich ein Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen zu freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen von 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,8 : 1 bis 1 : 1,8, besonders bevorzugt 1,6 : 1 bis 1 : 1,6, ganz besonders bevorzugt 1,4 : 1 bis 1 : 1,4 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 einstellt. Im allgemeinen liegt dann der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Vernetzungsmittelkomponenten (B) vorzugsweise bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

[0101] Außer den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen (A) und (B) können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Komponente (C), die von der vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittelkomponente (B) verschieden ist, enthalten. Die Komponente (C) kann noch mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, insbesondere mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten.

[0102] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Komponenten (C) sind niedermolekulare Reaktivverdünner und oligomere oder polymere acrylatfunktionelle (Meth)Acrylpolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaninacrylate, Silikonacrylate und Phosphazenenacrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A1, oder DE 198 18 735 A1 oder in dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 2 bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Urethan(meth)acrylate, wie sie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 204 161 A1 bekannt sind, Reaktivverdünner mit mindestens vier Acrylatgruppen, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 25, bekannt sind, oder Dipentaerythritpentaacrylat.

[0103] Sofern sie verwendet werden, sind die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Komponenten (C) in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 45, bevorzugt 3 bis 40 und insbesondere 4 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

[0104] Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens ein Pigment (D) enthalten.

[0105] Im Falle von Zwei- und Mehrkomponentensystemen können die Pigmente (D) über die Bindemittelkomponente (A) und/oder die Vernetzungsmittelkomponente (B) eingemischt werden. Vorzugsweise werden sie über die Bindemittelkomponente (A) eingemischt.

[0106] Bevorzugt werden die Pigmente (D) aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten, Metallpulvern, organischen und anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln (zusammenfassend "Pigmente" genannt) ausgewählt.

[0107] Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente" und Seiten 380 und 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" bis "Metallpigmente", und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

[0108] Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz;

[0109] Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

[0110] Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

[0111] Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 451 bis 453 "Pigmente" bis "Pigmentvolumenkonzentration",

Seite 563 "Thioindigo-Pigmente", Seite 567 "Titandioxid-Pigmente", Seiten 400 und 467, "Natürlich vorkommende Pigmente", Seite 459 "Polycyclische Pigmente", Seite 52, "Azomethin-Pigmente", "Azopigmente", und Seite 379, "Metallkomplex-Pigmente", verwiesen.

[0112] Beispiele für fluoreszierende Pigmente (D) (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

5 [0113] Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente (D) sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

[0114] Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente (D) sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

[0115] Beispiele für geeignete Metallpulver (D) sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

10 [0116] Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", verwiesen.

[0117] Außerdem ist es von Vorteil, Gemische (D) von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit, Calciumsulfate oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

15 [0118] Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid.

[0119] Geeignete Nanopartikel (D) werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet.

25 [0120] Ganz besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Acrosil® vertrieben. Ganz besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite® vertrieben werden, verwendet.

30 [0121] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Pigmenten (D) kann sehr breit variieren. Vorzugsweise wird der Gehalt so eingestellt, daß ein Pigment-Bindemittelverhältnis (D): (A) von 1 : 10 bis 5 : 1, bevorzugt 1 : 8 bis 4,5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 6 bis 4 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 4 bis 3,5 : 1 und insbesondere 1 : 2 bis 3 : 1 resultiert.

35 [0122] Anstelle der vorstehend beschriebenen Pigmente (D) oder zusätzlich zu diesen können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Zusatzstoff (E) enthalten. Im Falle der Zwei- oder Mehrkomponentensysteme können die Zusatzstoffe (E) über die Bindemittelkomponente (A) und/oder die Vernetzungsmittelkomponente (B) eingemischt werden. Vorzugsweise werden sie über die Bindemittelkomponente (A) eingemischt.

40 [0123] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (E) sind physikalisch härtbare Bindemittel, die von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) verschieden sind; von den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittelkomponenten (B) verschiedene Vernetzungsmittel; molekulardispers lösliche Farbstoffe; Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedende ("lange") organische Lösemittel; Entlüftungsmittel; Netzmittel; Emulgatoren; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabile radikalische Initiatoren; Photoinitiatoren und -coinitiatoren; thermisch härtbare Reaktiverdünner; Haftvermittler; Verlaufmittel; filmbildende Hilfsmittel; Rheologiehilfsmittel (Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA); Flammenschutzmittel; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachse; Sikkative; Biozide und/oder Mattierungsmittel; wie sie beispielsweise in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A1, Spalte 14, Seite 26, bis Spalte 15, Zeile 46, im Detail beschrieben werden. Ergänzend wird noch auf die DE 199 04 317 A1 und DE 198 55 125 A1 verwiesen.

50 [0124] Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneiter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer vorzugsweise unter Ausschluß von aktinischer Strahlung.

55 [0125] Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Beschichtungsstoffe, wäßrige Beschichtungsstoffe, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Beschichtungsstoffe (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Beschichtungsstoffe (Pulverlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulverlacksuspensionen (Pulverslurries).

60 [0126] Sie sind hervorragend zur Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen, sowie ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen insbesondere nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die resultierende Basislackschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlackschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

65 [0127] Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen geeignet.

[0128] Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln,

Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmethoden Spritzapplikationsmethoden angewandt, es sei denn es handelt sich um Pulverlacke, die beispielsweise mit Hilfe der pulverlacktypischen Wirbelschichtverfahren appliziert werden. Generell empfiehlt es sich, unter Ausschluß von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen zu vermeiden.

[0129] Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

[0130] Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hervorragend für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserieteilen von Kraftfahrzeugkarosserien, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung beispielsweise von Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Feigen oder Radkappen, von Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen, und von weißer Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, geeignet.

[0131] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Bestimmen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

[0132] Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Für die Härtung mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampfampfen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen in Betracht. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

[0133] Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser-, Schwitzwasser-, Witterungsbeständigkeit und Etch-Beständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Sie weisen einen sehr guten Reflow-Verhalten und eine hervorragende Kratzfestigkeit auf.

[0134] Die erfindungsgemäßen Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen.

[0135] Desgleichen dichten die erfindungsgemäßen Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen auch i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

[0136] Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine hohe Härte, Etch-Beständigkeit und Kratzfestigkeit auf, weswegen sie mit besonderem Vorteil auf dem Gebiet der Kraftfahrzeuglackierungen verwendet werden können.

[0137] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen ist, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auch nicht mehr leicht durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, was beispielsweise beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

[0138] Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich und ökologisch besonders attraktiv macht.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (A)

[0139] In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monommischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C erhitzt. Hiernach wurden eine Monommischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21

Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4, 5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Be-
 5 endigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140°C unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats (A) wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Lösung wies einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130°C), und einer Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper auf.

10

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

[0140] Der erfindungsgemäße Klarlack wurde durch das Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile in
 15 der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierende Mischung hergestellt.

Tabelle

Die stofflichen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Klarlacks

Bestandteil	Gewichtsteile
Stammlack:	
Methacrylatcopolymerisat des Herstellbeispiels 1	35,90
Dipentaerythritpentaacrylat	20,00
25 UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin)	1,00
HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylester)	1,00
Netzmittel (Byk® 306 der Firma Byk Chemie)	0,40
Butylacetat	27,40
Solventnaphtha®	10,80
30 Irgacure® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	2,00
Genocure® MBF (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Rahn)	1,00
Lucirin® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,50
Summe:	100,00
Vernetzungsmittelkomponente 1B):	
35 Summe:	38,28
Vernetzungsmittel (B1):	
Isocyanatoacrylat Roskydal® UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylendiisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%)	27,84
Vernetzungsmittel (B2):	
40 Isocyanatoacrylat auf der Basis des Trimeren von Isophorondiisocyanat (70,5%ig in Butylacetat; Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%; hergestellt analog Beispiel 1 der EP 0 928 800 A1)	6,96
Verdüner	3,48

45 [0141] Der erfindungsgemäße Klarlack wies eine sehr gute Topfzeit und ein sehr gutes Applikationsverhalten auf.

Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden Mehrschichtlackierung

50

[0142] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170°C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet.
 55 Die resultierende Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90°C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierenden Wasserbasislacksschichten während zehn Minuten bei 80°C abgelüftet wurden. Anschließend wurde der erfindungsgemäße Klarlack des Beispiels 1 mit einer Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der
 60 Wasserbasislacksschichten und der Klarlacksschichten erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur, während 10 Minuten bei 80°C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.500 mJ/cm², und abschließend während 20 Minuten bei 140°C.

[0143] Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung wies ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf.

[0144] Die Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz (20°) nach DIN 67530 von 90,5 auf. Die Mikroeindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischerscope 100 V mit Diamantenpyramide nach Vickers) lag bei 138,1.

65 [0145] Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 139 39 453 A1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurden nach Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 10 Einheiten (20°) auf 80,5 festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte.

[0146] Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurden nach Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 4 Einheiten (20°) auf 86,5 festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte.

[0147] Bei dem in der Fachwelt bekannten MB-Gradientenofentest zeigten sich erste Beschädigungen der Klarlackierung durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 53°C und durch Baumharz erst ab 55°Celsius. Auch die Etch-Beständigkeit war hervorragend.

Patentansprüche

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, enthaltend
 - (A) mindestens ein Bindemittel mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und
 - (B) eine Vernetzungsmittelkomponente, enthaltend
 - (i) freie und/oder blockierte Isocyanatgruppen,
 - (ii) reaktive funktionelle Gruppen, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
 - (iii) flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen, und
 - (iv) hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöhen;
 mit der Maßgabe, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil, der die Merkmale (i) und (ii) aufweist enthält oder hieraus besteht.
2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens zwei Bestandteile, die beide die Merkmale (i) und (ii) aufweisen, enthält oder hieraus besteht.
3. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B)
 - (B1) mindestens einen Bestandteil, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel
 - (i) mindestens eine freie und/oder mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe,
 - (ii) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und
 - (iii) mindestens ein flexibilisierendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigt; und
 - (B2) mindestens einen Bestandteil, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel
 - (i) mindestens eine freie und/oder mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe,
 - (ii) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und
 - (iv) mindestens ein hartmachendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöht;
 enthält oder hieraus besteht.
4. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil enthält oder hieraus besteht, der herstellbar ist durch die ein- oder mehrstufige Umsetzung
 - 1.) eines Gemischs aus
 - 1.1) mindestens einem Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei freie Isocyanatgruppen und mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe sowie mindestens ein flexibilisierendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigt; und
 - 1.2) mindestens einem Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei freie Isocyanatgruppen und mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe sowie mindestens ein hartmachendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöht; mit
 - 2.) mindestens einer Verbindung, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung.
5. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittelkomponente (B) mindestens einen Bestandteil, der herstellbar ist durch die Umsetzung in der ersten Stufe von
 - 1.1) mindestens einem Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei freie Isocyanatgruppen und mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe sowie mindestens ein flexibilisierendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigt; mit
 - 1.3) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und mindestens einem hartmachenden Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöht, im Molekül,
 oder alternativ durch die Umsetzung in der ersten Stufe von
 - 1.2) mindestens einem Polyisocyanat, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei freie Isocyanatgruppen und mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe sowie mindestens ein hartmachendes Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöht; mit
 - 1.4) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und minde-

stens einem flexibilisierenden Segment, das als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigt, im Molekül,
oder alternativ durch die Umsetzungen der ersten Stufe von

1.1) mit $[1.3) + 1.4)]$,

1.2) mit $[1.4) + 1.3)]$,

$[1.1) + 1.2)]$ mit 1.3),

$[1.1) + 1.2)]$ mit 1.4) und

$[1.1) + 1.2)]$ mit $[1.3) + 1.4)]$;

in einem Äquivalentverhältnis, daß die resultierenden Vorstufen 3.) im statistischen Mittel mindestens zwei freie Isocyanatgruppen, oder mindestens zwei freie Isocyanatgruppen und mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe im Molekül enthalten;

und durch Umsetzung der Vorstufe 3.) in einer weiteren Stufe mit

2. mindestens einer Verbindung, enthaltend im Molekül im statistischen Mittel mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

enthält oder hieraus besteht.

6. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, thermisch und thermisch und mit aktinischer Strahlung härthbaren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt werden.

7. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol- sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt werden.

8. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven Gruppen Hydroxylgruppen sind.

9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (A) im statistischen Mittel noch mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthalten.

10. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt werden.

11. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") sind.

12. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die flexibilisierenden Segmente aus der Gruppe, bestehend aus zweibindigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten und zweibindigen, Heteroatome enthaltenden, aliphatischen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt werden.

13. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die flexibilisierenden Segmente Hexamethylenreste sind.

14. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die hartmachenden Segmente aus der Gruppe, bestehend aus zwei- und mehrbindigen aromatischen und cycloaliphatischen Resten, ausgewählt werden.

15. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die cycloaliphatischen Reste Isophoronreste sind.

16. Verwendung der Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen, sowie ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen.

17. Verwendung der Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung von Kleinteilen, Coils, Container, Einballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware verwendet werden.